

**CHARGEABLE ELECTROCHEMICAL APPARATUS**

**Patent number:** JP60220574  
**Publication date:** 1985-11-05  
**Inventor:** KOSHIBA NOBUHARU; MOMOSE KEIGO; HAYAKAWA HAYASHI  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- international: *H01M4/02; H01M4/66; H01M10/40; H01M4/04; H01M4/40; H01M4/02; H01M4/66; H01M10/36; H01M4/04; H01M4/40; (IPC1-7): H01G9/00*  
- european: H01M4/02B; H01M4/66A; H01M4/66S; H01M10/40  
**Application number:** JP19840076922 19840417  
**Priority number(s):** JP19840076922 19840417

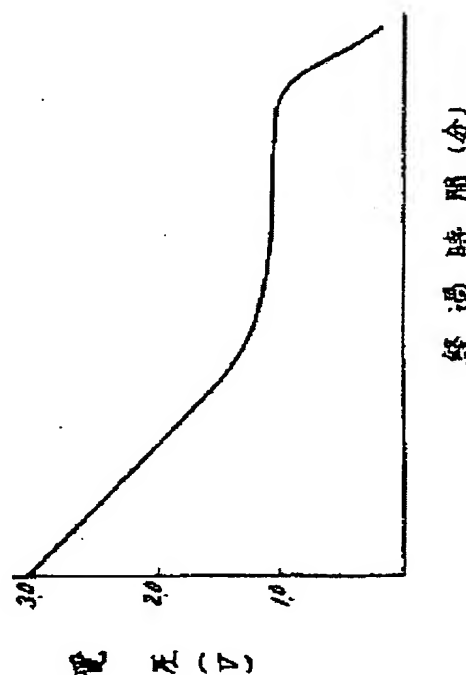
Also published as:

WO8504988 (A)  
US4844994 (A1)

Report a data error he

**Abstract of JP60220574**

**PURPOSE:** To obtain good charging-discharging cycle life of a secondary battery employing lithium and organic electrolyte as cathode by specifying the charging amount of cathode lithium. **CONSTITUTION:** The charging amount of cathode lithium is determined to be the electrical capacity within 20 times that available at discharging of the apparatus while the terminal voltage is lowered from 3.0V to 2.0V. In this electrochemical apparatus, discharge at constant current shows the substantially linear voltage drop characteristic in the area from above 3V to the vicinity below 2V, and, in the area below 2V, shows a relatively flat curve until the voltage comes down to 0V. In the area below 2V, the flatness depends upon the charging amount of lithium; more charging amount causes longer flatness, but longer flatness gives less discharging capacity after a repeated charging, and shorter flatness gives faster restoring after charging. Therefore, it is possible to prevent degradation of the charging-discharging characteristics after discharging to the vicinity of 0V by limiting the charging amount of lithium.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-220574

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月5日

H 01 M 10/40  
H 01 G 9/00

8424-5H  
A-7924-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 充電可能な電気化学装置

⑯ 特 願 昭59-76922

⑰ 出 願 昭59(1984)4月17日

⑱ 発 明 者	小 柴 信 晴	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	百 瀬 敬 吾	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 発 明 者	早 川 林	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉑ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
㉒ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

充電可能な電気化学装置

2、特許請求の範囲

(1) 活性炭からなる正極と、リチウムを活性物質とする負極と、リチウム塩を溶解した有機溶媒からなる電解液とから構成され、負極リチウムの充電電気容量を、端子電圧が3.0Vから2.0Vに至るまで蒸発を放電したときに得られる電気容量の20倍以内としたことを特徴とする充電可能な電気化学装置。

(2) 活性炭が粉末状あるいは繊維状である特許請求の範囲第1項記載の充電可能な電気化学装置。

(3) 負極リチウムが、他の金属又は合金に合金化されたものである特許請求の範囲第1項記載の充電可能な電気化学装置。

(4) 負極リチウムが、他の金属又は合金に圧着されたものである特許請求の範囲第1項記載の充電可能な電気化学装置。

(5) リチウムを合金化するか又は圧着する金属又

は合金がBi, Cd, Pb, Sn の1つあるいは2つ以上を含む組成である特許請求の範囲第3項又は第4項記載の充電可能な電気化学装置。

(6) リチウム以外の金属又は合金に添加するリチウム濃度が重量比にして、5%以内である特許請求の範囲第3項記載の充電可能な電気化学装置。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、移動用直流電源、バックアップ用電源などに用いる充電可能な電池に関するものであり、詳しくは負極にリチウム金属又はリチウム合金を、正極に三として電気二重層を利用した活性炭及び有機電解液を用いる充電可能な電気化学装置に関するものである。

従来例の構成とその問題点

従来、この種の装置における負極の電気容量は、リチウム単体の場合約3840mAh/g、約2040mAh/gという高エネルギー密度であった。これに対し、電気二重層を主として利用する正極では、その貯蔵できる電気量はリチウムに比べるとかなり小さいものである。用いる活性炭によっても異なるが、

リチウムと同体積で1/100以下である。

ところが、この負極<sup>と正極</sup>の組み合わせる場合には必ずしも電気容量を一致させるものではなく、むしろ体積比でほぼ同じにするため、負極の充満容量が正極のそれの100倍以上にもなり、非常にアンバランスであった。

このような容量比で組み合わせた装置の充放電特性を種々調べたところ、端子電圧が約3.0Vから、2.0Vまでの間での充放電サイクル寿命は非常に長い、端子電圧が0V付近にまでなるように放電すると充電しても回復せず、電気容量が著しく低下するという現象のあることが判った。その理由はさだかではないが、端子電圧が2V以下の領域では、正極では過剰のリチウムにより電気二重層の放電以外の放電反応が進行し、活性炭中にリチウムが何らかの形でドーピングし、それが電気二重層の形成を妨げているためと推定される。

#### 発明の目的

本発明は正極に活性炭、負極にリチウム及び有

機電解液を用いる充電可能な電気化学装置において、正、負極のバランス、電池構成の最適化を図り0V付近までの放電においては電気化学特性が劣化することなく、充放電サイクル寿命のすぐれた電気化学装置を提供しようとするものである。

#### 発明の構成

本発明は、上記の目的を達成するため、リチウムと正極との配合比を種々検討した結果、負極リチウムの充満量を電気容量にして、端子電圧が3.0Vから2.0Vに至るまで装置を放電したときに得られた電気容量の20倍以内としたことを特徴とするものである。

この電気化学装置は定電流で放電すると、第1図に示すように3V以上より2V付近以下まで、ほぼ直線に近い形の電圧降下特性で放電し、2V以下の領域でやや平坦な曲線が得られ、やがて0Vに達する。この最初の直線部分は正極の電気二重層が主と考えられ、正極律速の放電特性である。ところが、2V以下の領域では、リチウムの充満量によって平坦性が異なり、リチウムの充満量が

多い程長くなる。

そして、平坦性が長いもの程、再度充電後の放電容量が小さくなるし、平坦性が短いもの程、充電後の回復がよいということがわかった。

このことは、過剰のリチウムが2V以下での放電に関与していることを示しているものである。

そこで、リチウムの充満量を制限することにより、0V付近までの放電後においても充放電特性が劣化しないようにすることができると判った。

また、負極がリチウム単独の場合、イオン化したリチウムが充電によって必ずしも均一にリチウム上に析出せず、通称デンドライトと呼ばれる樹枝状の結晶が析出し、これがセパレータを破って短絡を起し、充放電サイクル寿命を劣化させてしまう問題がある。

さらに正極容量の数倍〜数十倍の容量のリチウムのベレットを造ることは製造上、やや困難である。

そこで、負極にリチウムを吸蔵する金属や合金

を用い、その金属にあらかじめ必要なリチウムを添加しておけば、上記のような問題点は一気に解決しさらによくなる。

金属にリチウムを添加する方法としては、不活性雰囲気中で融解合金化するか、有機電解液中で電気化学還元によって、金属中にリチウムを吸蔵させることで合金化することができる。

また、この金属とリチウムを密着させた負極構成とし、電気化学装置内でこの金属中にリチウムを吸蔵させることも可能である。

用いる金属としては、Bi, Cd, Pb, Snなどの単一の金属及びこれらの中の2つ以上の合金が好ましい。

もちろん、リチウムと合金化できる金属なら上記以外の金属でも十分可能である。

一方、電解液としては、その溶媒にプロピレンカーボネート、アブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタンなどの単独又は混合液、溶質としてはLiClO<sub>4</sub>やLiBF<sub>4</sub>など、一次電解液によく用いられる電解液を用いることができる。この中で

も、 $\gamma$ -ブチロラクトンの単独、又は1・2-ジメトキシエタンとの混合溶液に $\text{LiBF}_4$ を溶解した電解液は、0V付近まで放電した後の充放電特性の回復にもっとも効果があった。

#### 実施例の説明

以下、実施例によって本発明を説明する。

#### (実施例1)

活性炭粉末を80重量部用意し、これとフッ素樹脂の水性ディスパージョン(固形分比約60%)を固形分で20重量部を混練し、2本のロール間でシート状に成形した後、厚さ0.2mmのチタンラミネート板に転写した。そして150°Cの真空下で12時間乾燥した後、厚さ0.7mmにそろえ、直径14.5mmのペレットに打ち抜いた。このときのペレットの重量は110mgであった。

つぎに、負極のリチウムは、その充放電量が電気容量にして各々1, 3, 7, 10, 20, 30, 50, 70mAhとなるように、厚さ100 $\mu$ m、直径14.5mmのNi板に電解法(1, 3, 7, 10mAhの場合)及び所定のリチウム箔の圧着法(20,

30, 50, 70mAhの場合)によって得た。

また、セパレータとしてはポリプロピレンの微孔膜と不織布とを重ね合わせたものを用意し、電解液として $\gamma$ -ブチロラクトンと1・2-ジメトキシエタンとを2:1の割合で混合した液に $\text{LiBF}_4$ を1モル/l添加したものを準備した。

これらの材料を用い、第2図に示すような電気化学装置を造った。その大きさは直径20mm、厚さ1.6mmである。

まず、ポリプロピレンからなる絶縁封ロリング1を負極端子を兼ねたステンレス鋼製封ロ板2と組み合わせ、その開口部を上側に向けて静置する。

そして、封ロ板2の中にリチウム負極3を入れ、封ロ板の内面に密着させる。

つぎに、セパレータ4と、含液材5とを皿状に一体化したものをに入れて前述した電解液を注入する。そのあと、正極ペレット6をチタン集電体7が正極ケース8に接するように載置しチタン集電体7と正極ケース8とをスポット溶接したあと前述の電解液を注液する。この正極ケース内に前述

の組み立てた封ロ板を嵌合し、ケース開口部を内側にかしめて封ロする。

このようにしてえた電気化学装置をA1~Bとする。

#### (実施例2)

負極として次表に記載した組成と配合量(重量比)の厚さ100 $\mu$ mの合金シートを用意し、これに線径0.1mm、60メッシュのネットを圧着し、直径14.5mmのペレットに打ち抜いた。これを実施例1で用いた封ロ板2に電気溶接した後、3mAh, 10mAh及び30mAh相当のリチウムを電着(3mAh)及び圧着(10, 30mAh)したものを作った。

以下 余 白

合金		リチウム量 mAh	3	10	30
Bi	Cd	50:50	B1	B13	B26
"	"	70:30	"2	"14	"28
Bi	Pb	50:50	"3	"15	"27
"	"	70:30	"4	"16	"28
Bi	Sn	50:50	"5	"17	"29
"	"	70:30	"6	"18	"30
Pb	Cd	50:50	"7	"19	"31
"	"	70:30	"8	"20	"32
Pb	Sn	50:50	"9	"21	"33
"	"	70:30	"10	"22	"34
Sn	Cd	50:50	"11	"23	"35
"	"	70:30	"12	"24	"36

これらの電極を用いその他は実施例1とまったく同じ構成とした電気化学装置を作った。これらの装置系は表に示すB1~B36の通りである。

これらの装置を用い、3V定電圧で充電し、100 $\mu$ A定電流で3Vから2Vに至るまで放電す

る時間を測定したのち1 mA の定電流で3.0V から0Vまで充放電を10回繰り返した後、再度100  $\mu$ A の定電流で3Vから2Vに至るまでの放電時間を測定し、初期からの電気容量残存率を算出した。なお、初期放電ではA1以外は僅々1.0時間の放電で1.0mAhの放電容量であった。A1は放電時間が0.5h以下であり十分な電気容量を得ることができなかった。

劣化率の結果を第3図、第4図に示した。

第3図では、リチウム量が電気容量にして30mAh以上となると大きく劣化している。

これらのことから、電気容量の残存率を高く維持させるためにはリチウム量が3Vから2Vに至るまでの放電容量(正極支配)の20倍以内が適当であり、初期容量も考慮すると3倍以上が適当である。

また、第4図では、用いる合金にあまり関係はなく、リチウム量によって、やはり容量残存率が大きく異なり、1.0mAh相当のリチウムを添加したものは最大であり、3.0mAh相当では大きく減

少している。また、合金を用いたものは、第1図の合金を用いないものに比べてすぐれている。

#### (実施例3)

負極として、Pb: Cdが重量比において50:50の組成で、さらにリチウムの濃度が1, 3, 5, 7, 10%となるように溶融合金化した。このリチウム合金を厚さ約80  $\mu$ m程度のシート状とし、重量が約100mgとなるようにペレット状に打ち抜いた。これに線径0.1mm 60メッシュのネットを圧着し、このネットを封口板2に電気溶接した。これらの電極を用い他は実施例1とまったく同じ構成とした電気化学装置を作った。これをC1~C5とする。

これらの各装置を、実施例1, 2と同じ評価を行ない、電気容量の残存率を比較した。その結果を第5図に示した。第5図から明らかなように、C1~C3の負極合金中のリチウム量が5%以内の場合は電気容量残存率が大きく、7%以上では劣化が大である。このことから、合金中のリチウム量は5%以下の方がよい。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、0V付近までの放電をしても、電気化学特性が劣化することなく、充放電サイクル寿命のすぐれた電気化学装置を提供するものである。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における電気化学装置の放電特性図、第2図は同電気化学装置を示す断面図、第3図、第4図及び第5図は本発明の実施例による各種電気化学装置の充放電による電気容量残存率を示す図である。

1……絶縁封口リング、2……封口板、3……負極、4……セパレータ、5……含液材、6……正極、7……正極集電体、8……正極ケース。

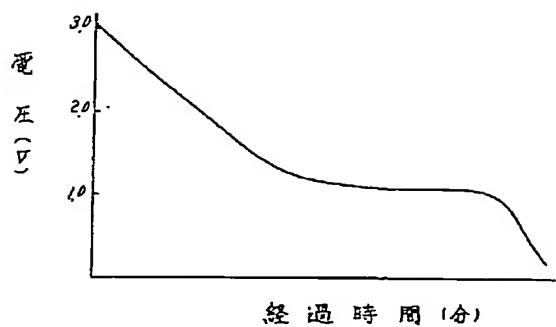
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

また、実施例1, 2, 3を通し、リチウム量が3.0mAh以上に相当するものは、初期の放電特性をみると第1図に示すように2.0V以下の領域で長い電圧平坦部分が表われた。それとは逆に、リチウム量が2.0mAh以下のものについては2.0V以下での平坦部分が非常に短いか、ほとんど生成しないものであった。

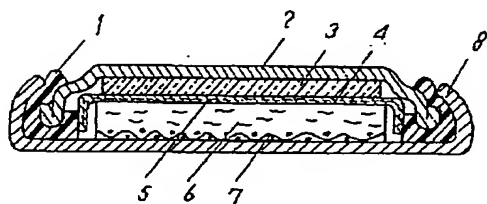
さらに、2.0V以下での電圧平坦部分が長いものについては、正極を化学分析したところかなりのリチウムがなんらかの形で析出していることがわかった。これらのことから、リチウムの充填量をコントロールすることにより、放電時正極へリチウムの移動を極力防止し、0V付近まで放電しても劣化しないことが明らかとなった。

電解液としてはこの場合、 $\gamma$ -ブチロラクトンと1,2-ジメトキシエタンとを溶媒とし、溶質に $\text{LiBF}_4$ を用いたが、必ずしもこれに限るものではなく、溶媒としてプロピレンカーボネートやジオキソランを、又溶質として $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ など広く使うことができる。

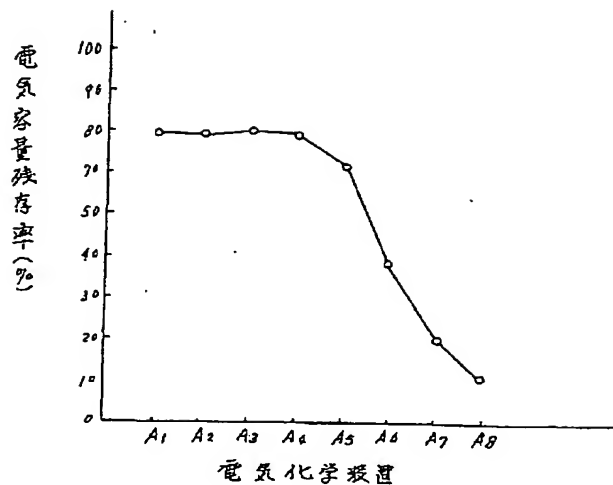
第 1 圖



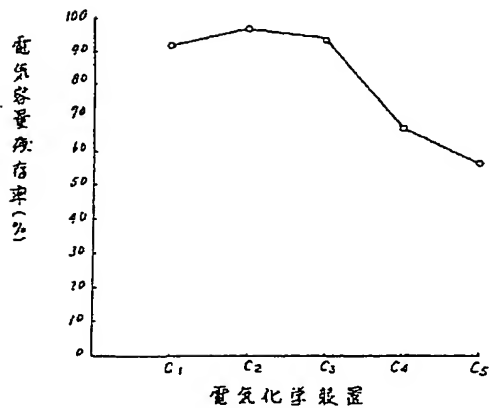
第 2 圖



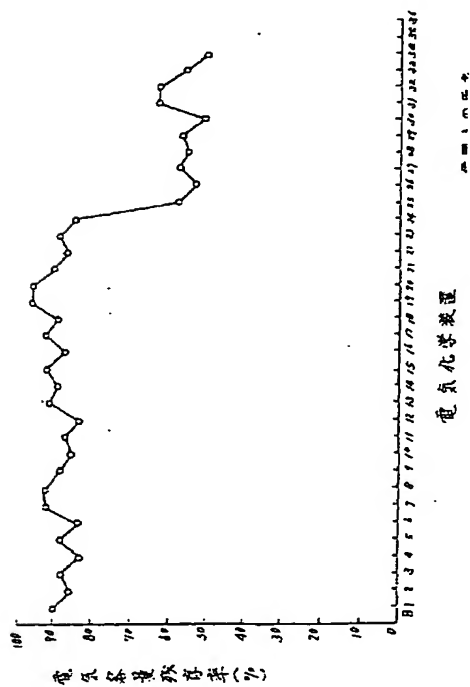
第 3 圖



第 5 圖



第 4 圖



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**